

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 0 9 1 1 0

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 1 3 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09K 3/00	105			
C01B 25/37				
C01G 17/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 4 O L (全 1 4 頁)

(21) 出願番号	特願平 7 - 2 3 2 1 2 9
(22) 出願日	平成 7 年 (1995) 9 月 1 1 日
(31) 優先権主張番号	特願平 6 - 2 9 9 8 7 5
(32) 優先日	平 6 (1994) 1 2 月 2 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

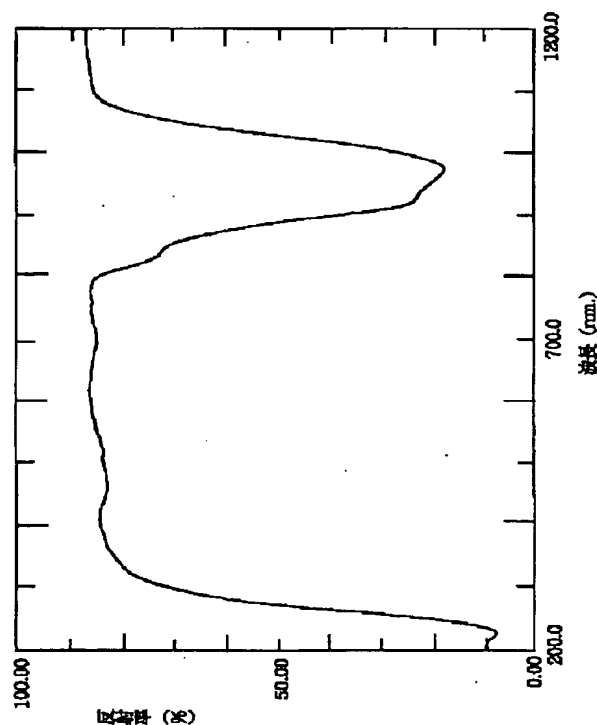
(71) 出願人	0 0 0 0 0 2 8 9 7 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
(72) 発明者	田島 真治 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
(72) 発明者	中曾根 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
(74) 代理人	弁理士 塩澤 寿夫

(54) 【発明の名称】 赤外線吸収材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 赤外領域にのみ吸収を持ち、可視光領域では吸収を行わない Y b P O₄ (リン酸イッテルビウム) であって、近赤外領域での吸収特性に優れ、かつインキへの馴染みが良好で、薄い印刷層にも対応できる微細粒子状赤外線吸収材料、その製造方法、インキ、および不可視パターンを提供。

【解決手段】 結晶性が高く、粒子径が 0.5 μm 以下である Y b P O₄ 粒子からなる赤外線吸収材料。イッテルビウムアルコキシドとリン酸アルコキシドとを加水分解して Y b P O₄ 粒子を生成させる上記赤外線吸収材料の製造方法。結晶性が高く、粒子径が 0.5 μm 以下であり、カップリング剤で表面処理した Y b P O₄ 粒子からなる赤外線吸収材料。イッテルビウムアルコキシドとリン酸アルコキシドとを加水分解して生成した Y b P O₄ 粒子とカップリング剤とを反応させる上記赤外線吸収材料の製造方法。前記赤外線吸収材料及びインキビヒクルを含有するインキ。前記赤外線吸収材料を含有する不可視パターン及び不可視情報パターン。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性が高く、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である YbPO₃、粒子からなることを特徴とする赤外線吸収材料。

【請求項 2】 粒子径が $5 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲にある請求項 1 記載の赤外線吸収材料。

【請求項 3】 結晶性が高く、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、カップリング剤で表面処理した YbPO₃、粒子からなることを特徴とする赤外線吸収材料。

【請求項 4】 吸収ピークが 975 nm 近傍にある請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収材料。

【請求項 5】 イッテルビウムアルコキシドとリン酸アルコキシドとを加水分解して YbPO₃、粒子を生成させることを特徴とする請求項 1 記載の赤外線吸収材料の製造方法。

【請求項 6】 イッテルビウムアルコキシドがトリブトキシイッテルビウムであり、リン酸アルコキシドがリン酸トリブトキシドである請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 リン酸アルコキシドとしてオルトリン酸とアルコールとの反応生成物を用いる請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 8】 アルコールがプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノールおよびノナノールからなる群から選ばれる請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 加水分解を超音波の存在下で行う請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 請求項 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた YbPO₃、粒子とカップリング剤とを反応させることを特徴とする請求項 3 記載の赤外線吸収材料の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収材料及びビヒクルを含有するインキ。

【請求項 12】 ビヒクルの屈折率が $1.3 \sim 1.7$ の範囲である請求項 11 記載のインキ。

【請求項 13】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収材料を含有する不可視パターン。

【請求項 14】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の赤外線吸収材料を含有する不可視情報パターン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、肉眼で視認することは実質的にできないが、赤外線を吸収することにより、光学的に識別可能なコードパターン及び検知マーク等のマークを形成するための素材として用いられる赤外線吸収性に優れた材料であって、微細な粒子からなり、インキ化特性にも優れた赤外線吸収材料及びその製造方法に関する。特に本発明は、 975 nm 付近の近赤外線領域における吸収特性が優れた赤外線吸収材料に関する。さらに本発明は、前記赤外線吸収性の材料を用いたイン

キ及び不可視パターンに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、光学読み取りを利用したコードパターンとしてのバーコードが、主として物流管理システムのために広く利用されている。例えば、POS（販売時点管理）システム用の JANコードや配送伝票、荷分け伝票、納品用のバーコードタグなどの光学的データキャリアとして、バーコードは広く用いられている。

【0003】 これら従来のバーコードの光学読み取り用の光源光として 650 nm 、 800 nm 又は 950 nm 付近に発光波長を持つ半導体レーザー又は発光ダイオードが主として用いられている。そのため、光源光の波長域が制約されるために、バーコードは、可視光領域に吸収帯のあるカーボンブラックを用いたインキ、又はシアン・グリーン系統の赤色／赤外波長域に吸収特性を持つインキにより印刷、又はプリントされている。

【0004】 又、バーコードの印刷の方式は、活版、オフセット、フレキソ、グラビア又はシルク印刷等で、主として、ソース・マーキングと呼ばれる大量印刷に適用される。バーコードのプリントの方式は、ドットインパクト、熱転写、ダイレクトサーマル、電子写真、インクジェットプリント等で、主として、インストア・マーキングと呼ばれる個別印刷、或いは、小ロットの情報コードラベルの製造に適用されている。

【0005】 しかし、こうした可視の情報コードはデザイン上の制約を印刷物にもたらすとしてこれを排除する要求が強い。そこで、可視光領域に吸収帯を持たないインキを印刷又はプリントすることにより情報コードを透明化し、目視での判定を困難にしようとする試みがなされている。

【0006】 こうした透明化の試みの 1 つとして、可視光線領域外の赤外線を主に吸収するインキを用いて、赤外線パターンを形成することが知られている（例えば特開昭 60 - 260674、特開昭 61 - 86752 号、特開昭 63 - 116286 号、特開平 3 - 154187 号、特開平 3 - 227378 号、特開平 3 - 275389 号、特開平 4 - 70349 号、特開平 5 - 93160 号、特開平 6 - 297889 号参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来用いられている赤外線領域に吸収域をもつ色素は、シアニン色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、ジロール系色素、トリフェニルメタン系色素などがある。しかし、これらは 600 nm 以上の波長領域に吸収帯を持つためにシアンカラーであるか、または可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ ）に $30 \sim 40\%$ の吸収があるために、若干赤みがかったクリーム色を呈している。よって、完全に透明なバーコードを形成することができなかった。さらにはこれらの色素は染料である

う欠点もあった。また、赤外線吸収顔料としてシアンフイルターガラスを用いるものもあるが、この場合、ガラスは Cu^{2+} イオンを含んでおり、550nmから吸収が始まるためにシアンカラーを呈していた。このような現状から、透明な不可視バーコードを提供するために、赤外線は吸収するが、可視光線は吸収しない材料の提供が望まれている。

【0008】ところで、赤外線吸収コードパターンとは別の分野においても、赤外線吸収性の材料を使用できる分野がある。例えば、オーバー・ヘッド・プロジェクター（OHP）用の透明シートに、光学的検知方法を用いた複写機にて画像を形成するに際して、この透明シートの紙送りタイミング等の設定のために、透明シートの縁端部に検知マークが設けられる。光学的検知は例えばLEDとフォトトランジスタを組み合わせて行われ、検知マークとして赤外線吸収性の材料を用いることができると考えられる。

【0009】ところが、従来は、例えば特開平3-99878号公報に記載されているように、検知マークは不透明な材料から形成されていた。しかし、不透明な検知マークは、OHPで目的とする画像とともに映し出されてしまい、映し出された画像を見にくくするという欠点があった。そこで、透明ではあるが、光学的に検知し得る検知マークが提供されれば、このような欠点は解消される。

【0010】そこで本発明者は、先に、赤外領域にのみ吸収を持ち、可視光領域には吸収性がない新たな素材としてYbPO₄（リン酸イッテルビウム）を見出し、特許出願した〔特開平7-53946号〕。ところが、YbPO₄をインキ顔料とする場合、微細な粒子が必要である。これは、顔料のインキへの馴染みを良くするためやインキによる印刷層の厚みが薄いことによる。ところが、上記出願に記載の方法で得られるYbPO₄の粒子径は数十μmであり、これを粉碎しても平均粒子径は約1μmである。また、それ以上の粒子径になるように粉碎することは事実上困難であった。さらに、YbPO₄は粉碎することにより、原因は明らかなでないが、近赤外領域での吸収特性が大幅に低下するという問題もあった。

【0011】そこで本発明の目的は、赤外領域にのみ吸収を持ち、可視光領域では吸収を行わない素材であるYbPO₄（リン酸イッテルビウム）であって、近赤外領域での吸収特性に優れ、かつインキへの馴染みが良好で、薄い印刷層にも対応できる微細粒子であるYbPO₄からなる赤外線吸収材料及びその製造方法を提供することにある。

【0012】さらに本発明の目的は、上記YbPO₄からなる赤外線吸収材料を用いた肉眼では視認不可能であり、かつ赤外線吸収特性、耐候性、耐光性、インキ化特性、印刷適性、プリント適性及び耐候性に優れたインキ

を提供することにある。

【0013】また、本発明の別の目的は、透明OHPシートに付すことができる透明な検知マークを提供するために、赤外線は吸収するが、可視光線は吸収しない材料を提供することにある。即ち、赤外線を吸収することにより光学的に検知可能であり、しかも可視光線を吸収しないことにより透明である検知マークを提供できる材料及びこの材料を用いたインキを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、結晶性が高く、粒子径が0.5μm以下であるYbPO₄、粒子からなることを特徴とする赤外線吸収材料に関する。さらに本発明は、結晶性が高く、粒子径が0.5μm以下であり、カップリング剤で表面処理したYbPO₄、粒子からなることを特徴とする赤外線吸収材料に関する。

【0015】さらに本発明は、イッテルビウムアルコキシドとリン酸アルコキシドとを加水分解してYbPO₄、粒子を生成させることを特徴とする結晶性が高く、粒子径が0.5μm以下であるYbPO₄、粒子からなる赤外線吸収材料の製造方法に関する。また、本発明は、上記の方法で得られたYbPO₄、粒子とカップリング剤とを反応させることを特徴とする結晶性が高く、粒子径が0.5μm以下であり、カップリング剤で表面処理したYbPO₄、粒子からなる赤外線吸収材料の製造方法。以下本発明について説明する。

【0016】本発明の赤外線吸収材料は、結晶性が高く、粒子径が0.5μm以下であるYbPO₄、粒子である。本発明において、YbPO₄、粒子の結晶性が高いとは、X線回折計を用いて測定される回折X線スペクトルにおいて、回折ピークがアモルファスのようにブロードにならず、スペクトルが読み取れる程度の結晶性の意味である。より具体的には、YbPO₄の回折X線スペクトルの主ピークである2θが約26°のピークがバックグラウンドのノイズ幅の10倍以上の場合を本発明にいう「結晶性が高い」とする。例えば、図3に示すように実施例1で得られた本発明のYbPO₄、赤外線吸収材料は主ピークとバックグラウンドのノイズ幅の比が100倍以上であり、極めて「結晶性が高い」YbPO₄である。

【0017】さらに本発明の赤外線吸収材料は、粒子径（2次粒子径）が0.5μm以下であるYbPO₄、粒子である。粒子には1次粒子と2次粒子とがあり、通常の粒子は1次粒子の集合体である2次粒子として存在する。顔料をインキ化する場合、2次粒子の粒子径が問題となる。そこで、本発明の赤外線吸収材料は、粒子径（2次粒子径）が1μm以下であり、インキ化特性等に優れたものである。YbPO₄、粒子の粒子径は好ましくは5～500nmの範囲であり、より好ましくは、10～200nmの範囲である。粒子径が200nm以下の

粒子は可視光に吸収を有さず、そのような粒子からなる赤外線吸収材料は可視光に対する透明性が高いという観点から好ましい。

【0018】本発明の別の態様の赤外線吸収材料は、結晶性が高く、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、カップリング剤で表面処理した YbPO_4 粒子からなる。カップリング剤は、 YbPO_4 粒子及びインキビヒクルとなる樹脂と結合するものであれば特に限定はない。例えば、シラン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、金属キレート化合物などを挙げるこ

【0019】シランカップリング剤としては以下のものを例示することができる。但し、これらに限定されるものではないことは勿論である。テトラメトキシシラン

(TMOS)、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン。

【0020】さらにシランカップリング剤以外にも、ジルコニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、チタンカップリング剤を用いることができる。 YbPO_4 粒子に対するカップリング剤の量は、 YbPO_4 粒子の粒子径やカップリング剤の種類により適宜決定出来るが、例えば一般には YbPO_4 粒子100重量部に対してカップリング剤0.1~10重量部の範囲であることが適当である。

【0021】上記本発明の赤外線吸収材料は、975nm近傍の近赤外領域に非常に強い吸収ピークを有する。例えば、図1に実施例1で得られた本発明の赤外線吸収材料の反射率スペクトルを示す。この赤外線吸収材料は、400~700nmの範囲の可視光領域には実質的に吸収を示さず、975nm近傍の近赤外領域に非常に強い吸収ピークを有する。

【0022】本発明の赤外線吸収材料は、イッテルビウムアルコキシドとリン酸アルコキシドとを加水分解して YbPO_4 粒子を生成させることで製造することができる。イッテルビウムアルコキシド及びリン酸アルコキシドのアルコキシドは、水への溶解度が低い炭素数が4以上のアルコキシドであることが、超微粒子の粒子会合を防止、カップリング剤による表面処理も容易であるという観点から好ましい。例えば、アルコキシドとしては、ブトキシドが挙げられる。従って、イッテルビウムアルコキシドとしては、例えばトリブトキシイッテルビウムを用いることができる。また、リン酸アルコキシドとしては、例えばリン酸トリブトキシドを用いることができる。リン酸トリブトキシド〔 $\text{PO}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ 〕は市販(例えば、高純度化学研究所製)され、容易に入手できる。

【0023】また、リン酸アルコキシドとしてオルトリン酸(H_3PO_4)とアルコールとの反応生成物を用いることもできる。オルトリン酸は通常約15%の水分を含み、このようなオルトリン酸をアルコールに溶解してリン酸アルコキシドを生成させ、得られる生成物をそのまま YbPO_4 粒子生成反応に用いることができる。リン酸アルコキシドとして上記のようなオルトリン酸とアルコールとの反応生成物を用いることで、後の反応である加水分解による YbPO_4 粒子生成反応において、 YbPO_4 の結晶化速度が速まり、 YbPO_4 粒子の収量が増大するという利点がある。前記アルコールとしては、水に対する溶解性が低いものが好ましく、例えば、炭素数3以上のアルコールであることが適当である。炭素数3以上のアルコールを用いると YbPO_4 粒子生成反応において、 YbPO_4 粒子の会合を防止して、さらにカップリング剤による表面処理も容易になるという利点もある。さらに、後の反応である加水分解反応において脱離させ易いという観点からは、直鎖状のアルコールであることが好ましい。このような観点から、アルコールとしては、例えば、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノールおよびノナノール等を用いることができる。

【0024】また、トリブトキシイッテルビウム〔 $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ 〕は、例えば、1モルの酸化イッテルビウム〔 Yb_2O_3 〕微粉末(市販品、例えば信越化学製)と6モルの酢酸とを真空脱水反応させて、酢酸イッテルビウム〔 $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 〕を沈殿として得、さらにこの酢酸イッテルビウムとトリブトキシバリウム〔 $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ 〕(市販品もあるが、 n -ブタノールに金属バリウムを溶解することでも得られる)とを溶媒(例えば、 n -ブタノール)中で還流することで得られる。

【0025】上記反応及び加水分解反応を化学式で示すと以下のとおりである。



O), (沈殿) + 3 H₂O

2 Yb (CH₃COO), + 3 Ba (C₂H₅O), →
2 Yb (C₂H₅O), + 3 Ba (CH₃COO),
Yb (C₂H₅O), + PO₄ (C₂H₅O), → Yb
PO₄ (結晶) + 6 C₂H₅OH

【0026】上記加水分解は、超音波の存在下で行うことが、加水分解反応を早めるという観点からは好ましい。超音波の周波数は、エネルギーが十分であり、超音波発生源を確保し易いという観点から、例えば1~2000kHzの範囲であることが適当である。好ましくは5~100kHzの範囲である。さらに、上記加水分解には、アルカリ触媒を存在させることが、結晶化を促進するという観点からは好ましい。アルカリ触媒としては、例えばアンモニア等を挙げることができる。アルカリ触媒の量は、触媒の種類等を考慮してにより適宜決定できるが、例えばアンモニアの場合、10⁻⁴~10⁻¹モル当量の範囲とすることが適当である。好ましくは10⁻⁴~10⁻¹モル当量の範囲である。

【0027】さらに上記加水分解は、溶媒の存在下で行うことが適当であり、そのような溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、ブタノール、プロパノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール又はそれらの混合溶媒を挙げることができる。さらに、加水分解のために少量の水を添加する。また、加水分解の温度は0℃~50℃の範囲とすることが、超音波の伝達を効率良くするという観点から適当である。さらに反応時間は、反応温度や触媒量、超音波、アルコキシドのアルコールの炭素数等を考慮して適宜決定できるが、例えば10分間~10時間の範囲であることが適当である。

【0028】上記加水分解により、本発明の0.5μm以下の粒子径を有するYbPO₄粒子を得ることができる。この粒子は、凝集を防止し、所望の粒子径を維持する目的及び粒子表面の溶媒や酸、塩基等に対する化学的安定性や物理強度を向上する等の目的でさらにカップリング剤により表面処理する。表面処理は、上記加水分解終了後、好ましくは同一の反応容器内で行うことが好ましい。表面処理は、YbPO₄粒子が分散された溶媒中に添加混合することにより、YbPO₄粒子表面に吸着された少量の水、好ましくはアルコキシドのアルコールと当量程度の水により選択的に粒子表面で加水分解され、表面処理を行うことができる。表面処理して得られたYbPO₄粒子は遠心分離等により溶媒中からウエットケーキとして容易に回収することができる。得られたウエットケーキは、そのままインキ製造に用いることができる。但し、必要により乾燥することもできる。

【0029】YbPO₄粒子中のYb³⁺は、イオン状態で赤外領域に、Yb³⁺の¹F_{7/2} → ³F_{4/2}の遷移に基づく吸収帯を持つ。さらに、この吸収は、遷移金属イオンによる着色と異なり、ブロードとならず可視領域吸収を有しないために着色しない。

【0030】このような特性を有する本発明の赤外線吸収材料は、図1に示すように約975nmをピークとする赤外領域の照射光を際立って吸収するが、400~700nmの可視領域には吸収を有さない。従って、本発明の赤外線吸収材料を用いたインキ等によってバーコードを形成すると、吸収を行うバーの部分(印刷部)と、反射を行うスペースの部分(非印刷部)の間に、照射赤外光の吸収/反射の反射光の濃淡が形成され、バーコードのシグナルを読み取ることができるが、肉眼で視認することはできない。さらに、本発明の赤外線吸収材料を用いたインキ等によって検知マークを形成すると、吸収を行う検知マーク(印刷部)と、反射を行う非印刷部の間に、照射赤外光の吸収/反射の反射光の濃淡が形成され、検知マークが認識されるが、肉眼で視認することはできない。

【0031】本発明の赤外線吸収材料を、マークのうちでもコードパターンの印刷に適したプリント方式である、オフセット印刷、熱転写プリント、インジェクトプリント、電子写真式プリント用の、オフセットインキ、熱転写リボンインキ、インクジェットインキ、トナーインキの顔料として用いる場合には、上記本発明の赤外線吸収材料は、平均粒子径が0.01μm~0.1μmであり、最大粒子径が0.5μm以下である粉末であることが好ましい。上記方式により得られる印刷膜厚もしくはプリント膜厚が通常約1~2μmであり、最大でも3μm程度であることから、赤外線吸収材料の平均粒子径を上記範囲のサブミクロンオーダーとすることにより、印刷ムラを抑制することができるからである。また、検知マークをグラビア印刷するためのグラビアインキにおいても同様である。

【0032】さらに、インキ特性を考慮すると、バインダー成分が無極性のオフセットインキ、熱転写リボンインキ、トナーインキに対しては、赤外線吸収材料の粉末の表面に親油性コートを実施して、インキバインダーへの赤外線吸収材料粒子の分散性を向上させることが好ましい。分散性を向上させることにより、形成したマークの読み取りを良好に行うことができる。

【0033】即ち、オフセット印刷においては印刷中にインキから赤外線吸収材料粉末が析出したり、赤外光の吸収部分が印刷されない抜けの状態の発生を防止することができる。また、熱転写リボンにおいては、均一なコート層のリボンコーティングを得ることができ、プリント時に転写不良が発生することを防止することができる。さらに、電子写真式プリントのトナーにおいても、トナーインキの赤外線吸収材料粉末の含有状態を均一に保つことができ、安定な吸収レベルを有するマークを得ることができる。

【0034】又、YbPO₄の屈折率を測定したところ1.505であった。このことから、本発明の赤外線吸収材料であるYbPO₄をインキ化する際に用いるイン

キビヒクルは、Y b P O、との屈折率差がそれほど大きくなりえないものが適当である。そのような観点から、上記インキビヒクルとしては屈折率が 1. 3 ~ 1. 7 の範囲であるものが適当である。

【 0 0 3 5 】本発明のオフセット及び活版インキにおいて、ビビクルを構成する樹脂としては、一般的には、蛋白質、ゴム、セルロース類、シエラック、コバル、でん粉、ロジン等などの天然樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等の熱可塑性樹脂、レゾール型

フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ、不飽和ポリエステル等の熱硬化性樹脂などがあげられる。さらにビヒクル中に、必要に応じて、印刷皮膜の柔軟性・強度安定化のための可塑剤、粘度調整、乾燥性のための溶剤、さらに乾燥、粘度、分散性、各種反応剤等の助剤を適宜添加することができる。

【 0 0 3 6 】但し、形成されたマークが油脂成分により汚染物質を吸着することが望ましくないことから、好適には、常温で液体の油脂成分を用いない光重合硬化型もしくは電子線硬化型インキを用いて形成する。これらインキの硬化物の主成分はアクリル系樹脂である。従って、上記インキはアルキルモノマーを含有するものであり、具体的には、市販されている以下のアクリルモノマーを挙げることができる。

【 0 0 3 7 】単官能アクリレートとしては、2- エチルヘキシルアクリレート、2- エチルヘキシルEO付加物アクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2- ヒドロキシエチルアクリレート、2- ヒドロキシプロピルアクリレート、2- ヒドロキシエチルアクリレートのカプロラクトン付加物、2- フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、ノニルフェノールEO付加物にカプロラクトン付加したアクリレート、2- ヒドロキシ- 3- フェノキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フルフリルアルコールのカプロラクトン付加物アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、4, 4- ジメチル- 1, 3- ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート、3- メチル- 5, 5- ジメチル- 1, 3- ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレートなどが用いられ得る。

【 0 0 3 8 】一方、多官能アクリレートとしては、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、

1, 6- ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ヒドロキシビバリンアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート、2, 2- ビス〔4- (アクリロイロキシジエトキシ) フェニル〕プロパン、2, 2- ビス〔4- (アクリロイロキシジエトキシ, フェニル) メタン、水添ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート・ペンタアクリレート混合物、ジペンタエリスリトールの低級脂肪酸およびアクリル酸のエステル、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物アクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル) イソシアヌレート、2- アクリロイロキシエチルホスフェートなどが用いられ得る。

【 0 0 3 9 】これらの樹脂又はモノマーからなるインキは無溶剤性で、電磁波や電子線照射により連鎖的の重合反応を起こして硬化する。このうち、紫外線照射型のものについては、光重合開始剤と、必要に応じて増感剤および助剤として、重合禁止剤、連鎖移動剤などを添加する。

【 0 0 4 0 】光重合開始剤としては、1) 直接光分解型としてアリールアルキルケトン、オキシムケトン、アシルホスフィンオキシド等、2) ラジカル重合反応型としてベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等、3) カチオン重合反応型としてアリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アリールアセトフェノン等があり、その他に4) エネルギー移動型、5) 光レドックス型、ならびに6) 電子移動型のものが用いられ得る。

【 0 0 4 1 】また、電子線硬化型のものについては、前述した紫外線照射型と同様な樹脂又はモノマーを用いて、光重合開始剤を必要とせず、必要に応じて各種助剤が添加され得る。

【 0 0 4 2 】インクジェットインキは、本発明の赤外線吸収材料粉末及び上記ビビクル以外に水及び水性有機溶媒を含有するものであることができる。水は、イオン交換水以上の純度であればよい。

【 0 0 4 3 】水溶性有機溶媒は、インキの乾燥防止及び浸透性付与を目的とし、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンの如き多価アルコール類：N-アルキルピロリドン類：酢酸エチル、酢酸アミルの如きエステル類：メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの如き低級アルコール類：メタノール、ブタノール、フェノールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物の如きグリコールエーテル類等が挙げられる。これら

の水溶性有機溶媒は、上記溶媒例に限定されるものではなく、溶媒の吸湿性、保温性、染料溶解性や浸透性、インキの粘度や氷点などを考慮して、適宜、単独もしくは複数で使用される。これらの水溶性有機溶媒の使用料は、インキの 0. 1 ~ 7 0 重量% の範囲が好ましい。

【 0 0 4 4 】 インクジェット記録装置のシステムに要求される諸条件を満たすために、必要に応じて、インキの成分として従来から知られている添加物を添加することも可能である。これらの添加物としては、pH 調製剤としてのアルコールアミン類、アンモニウム塩類、金属水酸化物：比抵抗調製剤としての有機塩類、無機塩類：酸化防止剤：防腐剤：防カビ剤：金属封鎖剤としてのキレート剤等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】 上記組成に加えて、噴封ノズル部の閉塞やインキ吐出方向の変化などが生じない程度に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、スチレンアクリル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の水溶性樹脂を添加することもできる。

【 0 0 4 6 】 熱転写リボンインキ並びに検知マークを印刷するためのグラビアインキ及びスクリーンインキには、本発明の赤外線吸収材料粉末以外に、ビビクルとして合成樹脂、ワックス、および必要に応じて溶剤や着色剤を配合して調製する。合成樹脂は、サーマルヘッドの電圧、融点などを考慮した上で適当なものを単独または混合して用いる。具体例をあげれば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリブチン、石油樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデン樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、フッ素樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アセチルセルロースプラスチック、ニトロセルロース、ポリアセタールなどである。ワックスは、ミツロウ、蝋ロウ、イボタロウ、羊毛ロウ、セラックワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、キャンデリラワックス、ペトロラクトム、マイクロクリスタリンワックスなどから適宜選択して用いることができる。

【 0 0 4 7 】 溶剤は、熱転写リボンインキ組成物を通常の印刷方法で塗布できるインキとする場合に用いる。ベンゼン、キシレン、トルエン、トリクレン、ホワイトスピリット、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、エチルシクロヘキサン、メチルエチルケトン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、シクロヘキサノンなどがその例である。特に、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、キシレンおよびトルエンが用い

られることが好ましい。

【 0 0 4 8 】 上記熱転写リボンインキをベースフィルム上に設けた熱転写シートとすることができる。ベースフィルムの材料には、常用のものを使用すればよい。具体的には、ポリエスチル、ポリプロピレン、セロファン、アセテート、ポリカーボネートなどのプラスチックのフィルム、およびコンデンサー紙、パラフィン紙などの紙類を使用することができる。

【 0 0 4 9 】 電子写真方式の場合のトナーインキの構成成分は本発明の赤外線吸収材料粉末、ビビクル、必要に応じて帯電制御剤、オフセット防止剤、外添剤（流動化剤）からなる。ビビクルはポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリエスチル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂を挙げることができる。接触帯電性は、アミノ基などの電子供与性の置換基を含むものは正帯電を帯びやすく、フッ素、カルボキシル基などの電子受容性置換基を有するものは負帯電を帯びやすい。

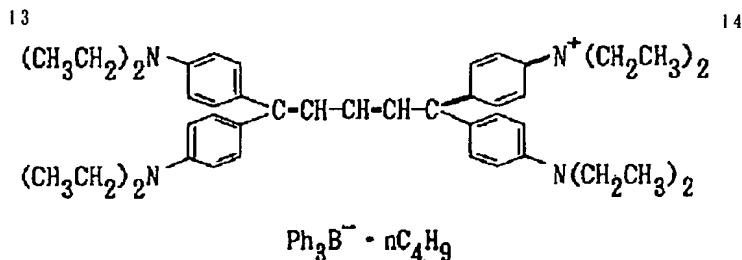
【 0 0 5 0 】 帯電制御剤は正帯電用にはニグロシン系染料、第 4 級アンモニウム系化合物など、負帯電トナーにはアルキルサルチル酸の金属錯体、アゾ系含金属錯体などが用いられる。その他添加剤として、熱ロール定着のオフセット防止剤として低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどが用いられる。

【 0 0 5 1 】 さらに本発明のインキには、組成物中に非可逆性を有する消色性着色剤を含有させることができる。この場合の消色性着色剤は、可視光域において可視状態を維持し、消色のための操作、たとえば近赤外線の照射などの操作によって非可逆的に不可視状態に変化する着色剤である。このような消色性着色剤を含有するインキ組成物でコードパターンを形成すると、印刷画像を肉眼で識別することが可能であり、印刷精度を向上させることができる。その後、消色操作を行うことによって、コードパターンを不可視状態に変化させることができる。

【 0 0 5 2 】 具体例としては、下記構造式、で示される消色性着色剤 I R 8 2 0 B （昭和電工製）やシアニン系色素とテトラブチルアンモニウム・ブチルトリフェニルボレートなどの有機ホウ素アンモニウム塩を共存することにより近赤外光を吸収して両者がカップリングし、不可逆的に透明になるものがある。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 】



【００５４】本発明の赤外線吸収材料は、図１に示すように約９７５ｎｍに鋭い吸収を示す。そこで、この赤外線吸収材料を用いて形成したコードパターン又は検知マークに、照射光源として、例えば半導体レーザーのパルス状の赤外光又は発光ダイオードの赤外発光に対して９００ｎｍ以下の光及び１０００ｎｍ以上の光を吸収するバンドパスフィルタをコーティングしたレンズ等を受光センサー側に取り付けて赤外線を照射すると、鋭い吸収シグナルとして識別できる。

【 0 0 5 5 】本発明は、前記赤外線吸収材料を用いた不可視パターン及び不可視情報パターンを包含する。ここで、パターンは非情報パターン及び情報パターンを包含する。非情報パターンとしては検知マーク等を挙げることができる。また、情報パターンとしては、コードパターンを挙げることができる。コードパターンとしては、バーコードを例示でき、バーコードは 1 次元のバーコード以外に 2 次元コード等であってもよい。特に本発明では、高い解像度が得られることから、2 次元コードに有効である。

【 0 0 5 6 】 又、検知マークとは、光学的検知方法を用いた複写機にて画像を形成する際に、光学的に検知されない透明シートの紙送りタイミング等の設定のために設けられるマークである。検知マークの形状や検知マークを設ける透明シート上の位置については、特に制限はない。例えば、特開昭 5 8 - 1 0 6 5 5 0 号、同 5 8 - 1 0 5 1 5 7 号、同 5 9 - 7 3 6 7 号及び特開平 3 - 9 9 8 7 8 号公報に記載されているような、検知マークが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。

【0058】 实施例 1

酸化イッテルビウム〔Yb, O,〕微粉末（信越化学製）7.9重量部と7.2重量部の酢酸とを140℃で30分間還流反応させて酢酸イッテルビウム〔Yb(C₂H₃O₂)₃〕・nH₂Oを沈殿として得て、90℃、12時間真空乾燥して無水分とした。次に得られた酢酸イッテルビウム無水分と17.9重量部のトリn-ブトキシバリウム〔Ba(C₄H₉O)₂〕（金属バリウム（純正化学製）をn-ブタノールに溶解して作製）とを1000重量部のn-ブタノール中、160℃で1時間還流置換させて、トリn-ブトキシイッテルビウム〔Yb(C₄H₉O)₃〕溶液を得て、酢酸バリウム沈

殿と遠心分離（3500rpm、30分間）により分離した。上記で得られたトリn-ブトキシイッテルビウム溶液1000重量部と4.2重量部のリン酸トリn-ブトキシドを100重量部のn-ブタノールに溶解した溶液とにそれぞれ1000重量部と100重量部のトルエンを加えて、50%ブタノール溶媒としてから混合し、さらに 1×10^{-4} 重量部のアンモニアを加えた水1.62重量部を添加し、20kHzの超音波を与えながら加水分解反応を行った。その結果、30分後透明な微細結晶としてリン酸イッテルビウムが生成した。

【0059】次いでリン酸イッテルビウムを含む溶媒中にシランカップリング剤である $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ をリン酸イッテルビウム100重量部に対して1重量部添加して表面処理を行った。表面処理されたリン酸イッテルビウムは、遠心分離(3500rpm、30分間)することによりウエットケーキ(固形分18%)として回収された(収率：74%)。

【 0 0 6 0 】 上記で得られた Y b P O₄ のウエットケーキの分光反射率を測定した結果を図 1 に示す。尚、測定は、島津製作所製自記分光光度計 U V 3 1 0 1 P C を使い、硫酸バリウムの反射率を 1 0 0 % として行った。また、上記で得られた Y b P O₄ のウエットケーキ中の結晶の粒子径を粒度分布計 (P h o t a l 粒度分布測定装置 P A R - I I I) により測定した。その結果を図 2 に示す。その結果、上記ウエットケーキには約 7 0 ~ 4 8 0 n m の粒子径を有する Y b P O₄ 結晶が含まれている事が分かる。さらに上記で得られた Y b P O₄ のウエットケーキ中の結晶の X 線回折パターンを測定し (測定装置 : リガク , R I N T - 1 5 0 0) 、図 3 に示す。その結果、この結晶は極めて結晶性が高いことが分かる。

【0 0 6 1】比較例 1

酸化イッテルビウム〔Yb, O,〕粉末（市販品）100重量部及び五酸化リン（P, O,）粉末100重量部とを混合し混合物を白金ルツボに入れ、1300℃に加熱した電気炉中で2時間加熱熔融した。その後、200℃/h r の速度で徐冷して固体を得た。この固体をアルミナボールミルで粉碎したところ、平均粒子径は約20μmであった。さらにこの固体を粉碎して平均粒子径が約1μmの粉末を得た。上記平均粒子径が約20μmの固体と約1μmの粉末の分光反射率とX線回折パターンをそれぞれ図4及び図5に示す。その結果、粉碎することにより近赤外領域の吸収が低下することが分かる。さ

らに、X線回折パターンはいずれの場合もバックグラウンドのノイズが大きく、結晶性がほとんどないことが分かる。

【0062】実施例2

実施例1と同様の方法でトリn-ブトキシイッテルビウム溶液（トルエン-ブタノール 1:1 溶液）1000重量部を得た。これとは別に、オルトリン酸（含水率15%）12重量部を200重量部のトルエン-ブタノール 1:1 溶液200重量部に溶解して、リン酸トリブトキシドを合成した。得られた反応液と上記トリn-ブトキシイッテルビウム溶液とを混合し、さらに1×10⁴重量部のアンモニアを加えた水1.62重量部を添加し、20kHzの超音波を与えながら加水分解反応を行った。その結果、30分後透明な微細結晶としてリン酸イッテルビウムが生成した。

【0063】次いでリン酸イッテルビウムを含む溶媒中にシランカップリング剤であるSi(CH₃O)₂(CH₃=C(CH₃)-COOCH₃; CH₃CH₂)をリン酸イッテルビウム100重量部に対して1重量部添加して表面処理を行った。表面処理されたリン酸イッテルビウムは、遠心分離（3500rpm、30分間）することによりウェットケーキ（固形分20%）として回収された（収率：85%）。

【0064】上記で得られたYbPO₄のウェットケーキの分光反射率を実施例1と同様にして測定した。結果を図6に示す。さらに、得られたYbPO₄のウェットケーキ中の結晶の粒子径およびX線回折パターンを測定した結果、実施例1の結果とほぼ同様の結果が得られた。

【0065】実施例3

実施例1で得たウェットケーキ（固形分18%）60重量部を、アクリレートモノマー2重量部、アクリレートオリゴマー4重量部、ワックス3重量部及び増感剤0.5重量部からなるオフセットビヒクルに添加混合して、真空ブレンダー中にてフラッシングし、溶媒成分を除去し、オフセット用インキを調製した。このインキを常法によりコート紙上にバーコードをオフセット印刷した。

【0066】得られたバーコードは、肉眼では認識できなかった。このバーコードを光源として赤外発光ダイオード（SHARP、GL480）を用い、受光部としてCCDリニアセンサ（SONY、ILX503）を用いて、読み取り試験を行った。その結果、バーコード情報を読み取ることができた。さらに、得られたバーコードは、100時間のアーク灯による紫外線照射劣化試験、並びに弱酸及び弱アルカリによる薬品劣化試験の後にもバーコード情報を読み取ることができ、耐候性に優れたものであった。

【0067】実施例4

実施例1で得たウェットケーキ（固形分18%）30重量部を、ワックス5重量部とミル攪拌して得たインクリ

ボンインキを、4μmの厚さのPETフィルムにグラビアコートしてインクリボンを得た。このインクリボンを用いて常法によりコート紙上にバーコードを印刷した。

【0068】得られたバーコードは、実施例2と同様に、肉眼では認識できなかった。さらに、このバーコードを光源として赤外発光ダイオード（SHARP、GL480）を用い、受光部としてCCDリニアセンサ（SONY、ILX503）を用いて、読み取り試験を行った。その結果、バーコード情報を読み取ることができた。

【0069】実施例5

実施例1で得たウェットケーキ（固形分18%）50重量部を、アクリルレジン2.4重量部、硝化綿6.4重量部、イソプロピルアルコール13.0重量部、変性エタノール15.9重量部、酢酸エチル31.9重量部及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル5.4重量部と攪拌してグラビアインキを得た。得られたインキを、100μmの厚さのPETシートの縁端部にグラビア印刷して、光学的検知マークを有する透明OHPシートを得た。このOHPシートのグラビア印刷した検知マークの部分も透明であった。

【0070】得られた透明OHPシートを光感応型シート検知装置付の複写機でプリントテストを行った。その結果、シートの検知性及び紙送り性ともに良好であった。さらに、画像を形成したシートは、検知マークの部分が透明であることから、OHPでの使用時の画像も見やすいものであった。

【0071】実施例6

実施例1で得たウェットケーキ（固形分18%）60重量部に代えて、実施例2で得たウェットケーキ（固形分20%）60重量部を用いた以外は、実施例3と同様にしてオフセット用インキを調製した。このインキを用いたバーコードを白PETフィルム（厚み188μm）上にオフセット印刷した。得られた印刷層の分光反射率測定結果を図7に示す。

【0072】得られたバーコードは、肉眼では認識できなかった。このバーコードを光源として赤外発光ダイオード（SHARP、GL480、ピーク発光波長950nm）を用い、受光部としてCCDリニアセンサ（SONY、ILX503、ピーク発光波長960nm）を用いて、読み取り試験を行った。その結果、バーコード情報を読み取ることができた。

【0073】実施例7

実施例2で得たウェットケーキ（固形分20%）200重量部を、MMA（メチルメタクリレート）10重量部、シクロヘキサノン30重量部およびスワゾール1000重量部を加えて作成したビヒクルと混合し、シルクスクリーンインキを得た。このインキを白PETフィルム（厚さ188μm）上に250メッシュのバーコードスクリーン版を用いてシルク印刷した。得られた

印刷層の分光反射率測定結果を図 8 に示す。

【0074】得られたバーコードは、実施例 6 と同様に、肉眼では認識できなかった。さらに、このバーコードを実施例 6 と同様の光源および受光部を用いて、読み取り試験を行った。その結果、バーコード情報を読み取ることができた。

【0075】実施例 8

実施例 2 で得たウエットケーキ（固形分 20 %）210 重量部を、アクリル樹脂 14 重量部、トルエン 27 重量部及び沈降防止剤 3 重量部と攪拌してグラビアインキを得た。得られたインキを、PET シート（厚さ 100 μ m）の縁端部にグラビア印刷して、光学的検知マークを有する透明 OHP シートを得た。この OHP シートのグラビア印刷した検知マークの部分も透明であった。この検知マークの分光反射率測定結果を図 9 に示す。

【0076】得られた透明 OHP シートを光感応型シート検知装置付の複写機でプリントテストを行った。その結果、シートの検知性及び紙送り性ともに良好であった。さらに、画像を形成したシートは、検知マークの部分が透明であることから、OHP での使用時の画像も見やすいものであった。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、可視光領域に吸収を有さず、975 nm 付近の近赤外領域に鋭い吸収ピークを有し、赤外線吸収コードパターンや赤外線吸収検知マーク等の赤外線吸収マークの形成用として優れた材料及びインキ素材を提供することができる。特に本発明の赤外

線吸収材料は、光源として赤外発光ダイオードやガリウム・砒素半導体レーザーを用いた場合、吸収ピーク付近の波長が光源光のピーク波長に大変近く、さらに受光素子であるフォトダイオードの分光感度特性が吸収特性とほぼ一致することから、近赤外吸収特性を信号として利用し易いという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得た YbPO₄ 粉末についての分光反射率のスペクトルを示す。

【図 2】 実施例 1 で得た YbPO₄ の結晶の粒度分布を示す。

【図 3】 実施例 1 で得た YbPO₄ の結晶の X 線回折パターンを示す。

【図 4】 比較例 1 で得た YbPO₄ 粉末（平均粒子径 20 μ m 及び 1 μ m）についての分光反射率のスペクトルを示す。

【図 5】 比較例 1 で得た YbPO₄ 粉末（平均粒子径 20 μ m 及び 1 μ m）についての X 線回折パターンを示す。

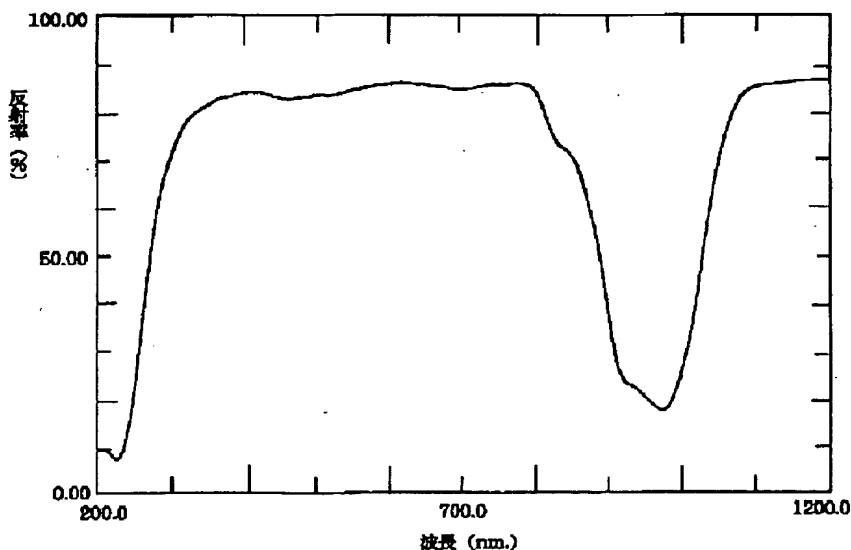
【図 6】 実施例 2 で得た YbPO₄ 粉末についての分光反射率のスペクトルを示す。

【図 7】 実施例 6 で得た印刷層の分光反射率のスペクトルを示す。

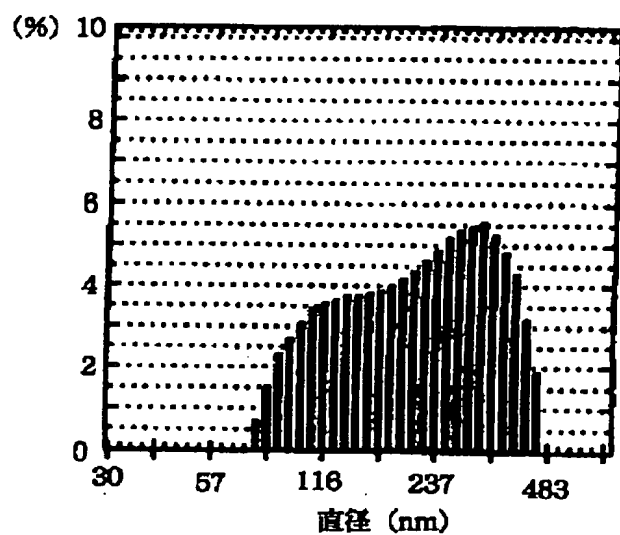
【図 8】 実施例 7 で得た印刷層の分光反射率のスペクトルを示す。

【図 9】 実施例 8 で得た検知マークの分光反射率のスペクトルを示す。

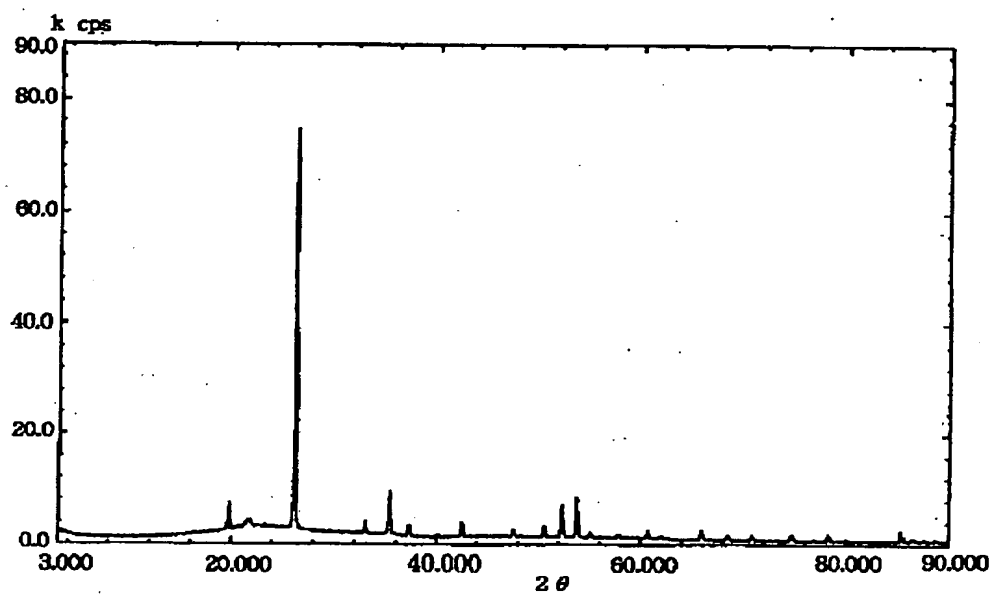
【図 1】



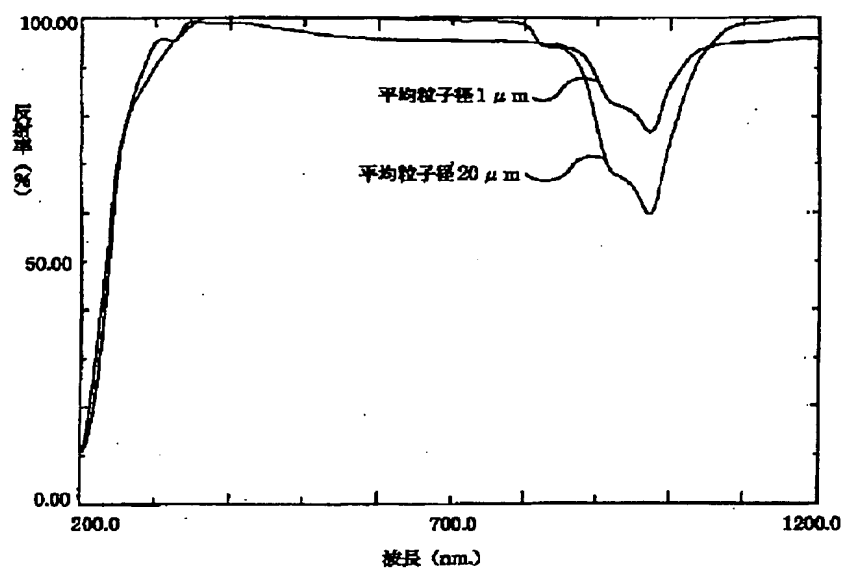
【 図 2 】



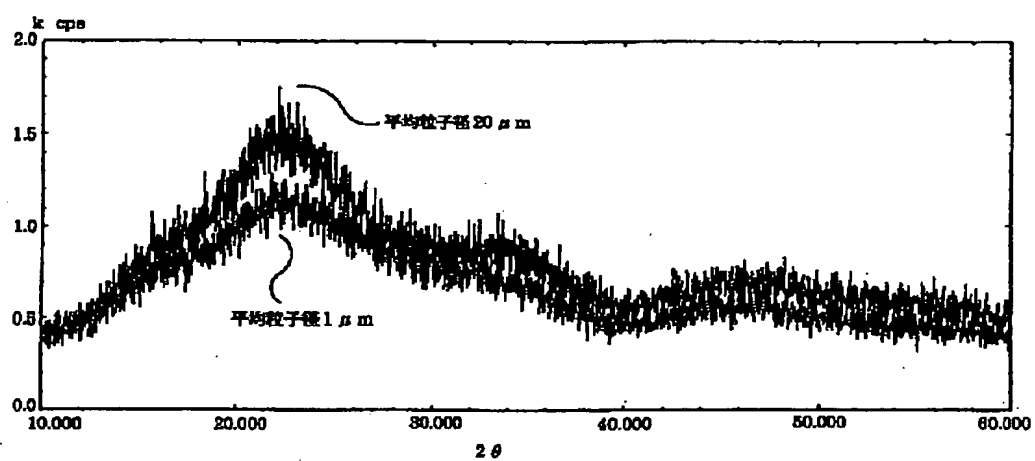
【 図 3 】



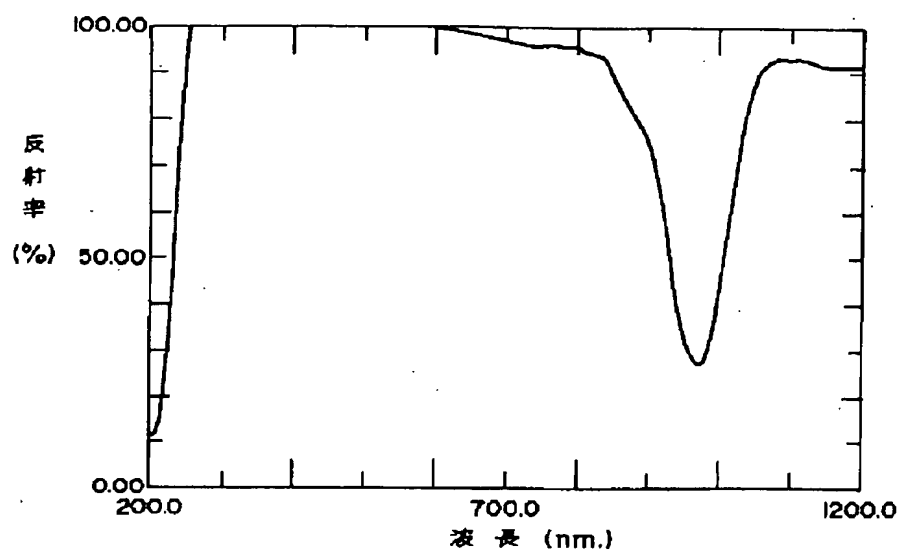
【 図 4 】



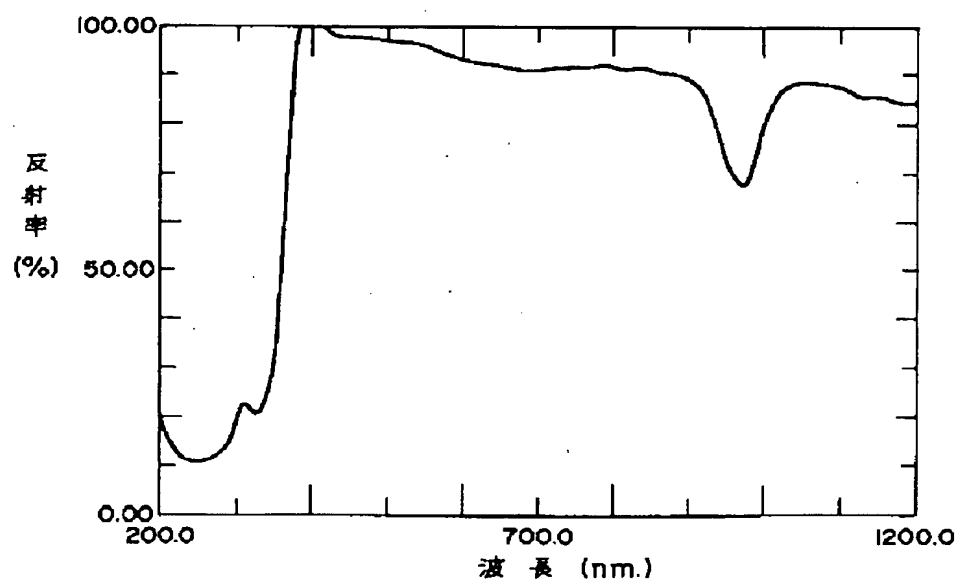
【 図 5 】



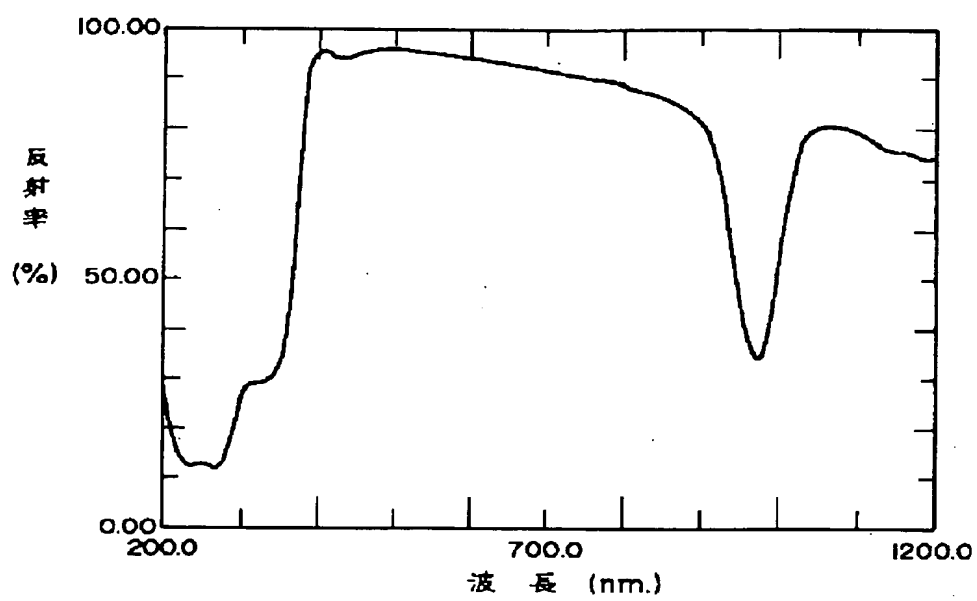
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】

